

公開特許公報



特 許 願 (特許法第38条に於ての特許出願)

昭和50年1月31日

特許庁長官 齋藤英雄 殿

1. 発明の名称

ヒドロキシベンゾイミダゾールおよびその製造法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数

2

3. 発明者

住所 大阪府大阪市東淀川区2番1号
氏名 カベ 隆 雄 (ほか1名)

4. 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地
名称 (209) 住友化学工業株式会社
代表者 長谷川 周 重

5. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地
住友化学工業株式会社内
氏名 弁理士 (5819) 澤 浦 雪 男



⑪特開昭 51-88631

⑬公開日 昭51. (1976) 8. 3

⑫特願昭 50-13872

⑭出願日 昭50. (1975) 1. 31

審査請求 有 (全9頁)

庁内整理番号 6736 KK

6516 49

6667 49

7242 44

⑫日本分類

30 F371.221

30 F91

16 E221

16 E62

⑫Int. Cl²

A01N 9/22

C07D207/K0

C07D207/44

C07D209/52

C07D491/02

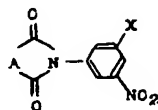
明 細 書

1. 発明の名称

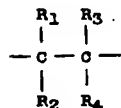
非医療用殺菌剤およびその製造法

2. 特許請求の範囲

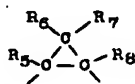
(1) 一般式



(式中、Xはハロゲン原子、Aは次の一般式

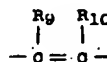


(式中、R₁, R₂, R₃ および R₄は水素原子あるいは低級アルキル基を表わす。)
で示されるエチレン基、次の一般式



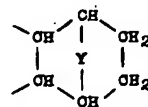
(式中、R₅, R₆, R₇ および R₈は水素原子あるいは低級アルキル基を表わす。)

で示されるシクロプロピレン基、次の一般式



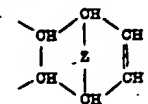
(式中、R₉および R₁₀は水素原子あるいは低級アルキル基を表わす。)

で示されるビニレン基、次の一般式



(式中、Yは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。)

で示されるシクロヘキシレン基または次の一般式



(式中、Zは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。)

で示されるシクロヘキセニレン基あるいはメチリデンエチレン基を表わす。)

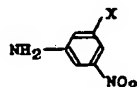
で示されるノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤。

(i) 一般式



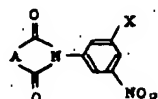
〔式中、Aは特許請求の範囲第1項に記載と同じ意味を有する。〕

で示される二塩基酸またはその無水物と一般式



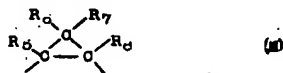
〔式中、Xは特許請求の範囲第1項に記載と同じ意味を有する。〕

で示されるアニリン類とを脱水縮合させて、一般式



〔式中、R₁, R₂, R₃およびR₄は水素原子あるいは低級アルキル基を表わす。〕

で示されるエチレン基、次の一般式(ii)



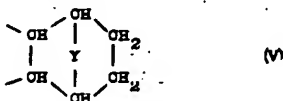
〔式中、R₅, R₆, R₇およびR₈は水素原子あるいは低級アルキル基を表わす。〕

で示されるシクロプロピレン基、次の一般式(iii)



〔式中、R₉およびR₁₀は水素原子あるいは低級アルキル基を表わす。〕

で示されるビニレン基、次の一般式(iv)



〔式中、Yは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。〕

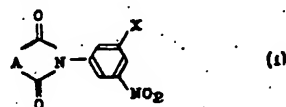
〔式中、AおよびXは前述と同じ意味を有する。〕

で示されるノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を得ることを特徴とする非医療用殺菌剤の製造法。

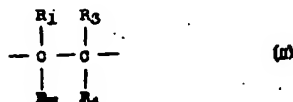
3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤およびその製造法に関するものである。

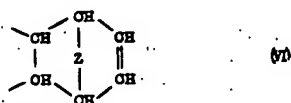
すなわち、本発明は(i)次の一般式(i)



〔式中、Xはハロゲン原子、Aは次の一般式(ii)



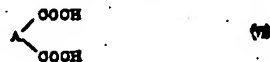
で示されるシクロヘキシレン基または次の一般式(iii)



〔式中、Zは酸素原子あるいはメチレン基を表わす。〕

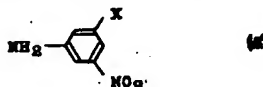
で示されるシクロヘキセニレン基あるいはメチレンジエチレン基を表わす。〕

で示されるノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤および(i)次の一般式(iii)



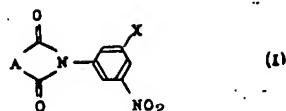
〔式中、Aは前述と同じ意味を有する。〕

で示される二塩基酸またはその無水物と一般式



〔式中、Xは前述と同じ意味を有する。〕

で示されるアニリン類とを脱水縮合させて、一般式(i)



〔式中、AおよびXは前述と同じ意味を有する。〕

で示されるノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を得ることを特徴とする非医療用殺菌剤の製造法である。

ノ-フェニルピロリジン-2,5-ジオン誘導体のうちノ-(3,5-ジハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体が特異的な殺菌作用を有することは、本発明者らによる特公開第77-13433号公報により公知となっているが、その後の詳細な検討により、これらの化合物はマメ科、ウリ科およびナス科の植物に高濃度で散布した場合、しばしば葉斑を生じたり、生育抑制作用を示したりすることが明らかとな

る。病害、半身萎凋病、つる割病、つる枯病、白絹病、べと病、さび病、果樹類のうどんこ病、モニリフ病、斑点落葉病、黒斑病、黒星病、そうか病、黒点病、灰星病など各種作物の広範囲の病害に卓越した防除効果を有する。また、本発明化合物は植物の根から容易に吸収され、土壌に薬剤を処理しても植物体の地上部に生ずる病害を防除できる利点を有している。さらに本発明化合物は植物の組織内部に容易に浸透する特性をもち、植物病原菌が組織内部に深く侵入した場合でも本発明化合物によって容易にこれらを防除できることは言うまでもない。

一方、本発明化合物をイネ、キャブ、ダイコン、トマト、ハクサイ、インゲン、エンドウ、ナス、ピーマン、アズキ、タバコ、ソラマメ、メロンなど広範囲の作物に散布しても、何ら害作用は認められず、本発明化合物は各種作物に被害を全く示さないと云って良い。

以上の事実本発明化合物が農薬作物の殺菌剤としてきわめてすぐれた性質を有する薬剤

特開 昭51-88631(3)
 った。したがって同系統化合物の使用場面および使用時期が限定されるという欠点があった。かかる観点より、本発明者らは各種植物に被害を示さないで作物の病害防除に卓越した効果を有する化合物の探索に鋭意努力した。その結果、本発明化合物が上記化合物類の3,5-位のハロゲン原子の一方をニトロ基で置き換えたものであるが、病害防除効果は全く変わらず、植物に対する被害が全く認められないという驚くべき性質を有することが判明した。本発明化合物は全て新規合成化合物であり、その病害防除効果がきわめて優れ、しかも作物に対し全く害作用を示さない事実は過去の知見から全く予想され得なかったことであり、またその効果は産業上きわめて有用であることは言うまでもない。さて、本発明化合物の病害防除効果についてさらに詳しくは稲のいもち病、紋枯病、こま葉枯病、ばか菌病、小粒菌核病、各種ソラ菜類の菌核病、うどんこ病、灰色かび病、炭そ病、輪紋病、疫病、黒斑病、葉かび病、立枯病、苗立枯病、病

であることを示している。

本発明の(i)は前述した新知見に基づいて完成されたもので、一般式(i)で示されるノ-(3-ニトロ-5-ハロゲンフェニル)ピロリジン-2,5-ジオン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする非医療用殺菌剤である。

本発明の(ii)はその製造法に関するものであり、本発明の(i)においては、一般に一般式(ii)で示される二塩基酸またはその無水物と当量の一般式(i)で示されるアニリン類とを無溶媒で、あるいは適当な溶媒たとえばトルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、シメン、クロルベンゼン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等、好ましくはキシレンの存在下に加熱すれば脱水縮合が起り目的物が得られる。反応温度が150℃以下では一般に反応速度が著しく低下するが、適当な塩基性触媒たとえば酢酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、ピコリン、N-メ

実施例ノ

イ) 製造法の一般操作法

α) 無水コハク酸 3.0g および 3-クロロ-5-ニトロアニリン 3.3g とを 100cc ナスフラスコに仕込み、15 分間 170~190°C に加熱した。冷後、反応マスをエタノールより再結して N-(3-クロロ-5-ニトロフェニル)コハクイミド 4.2g を得た。mp 183.0~184.5°C

元素分析値 ($C_{10}H_7N_2O_4O_2$ として)

	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
計算値	47.16	3.78	11.00	13.93
実測値	47.43	3.89	11.03	13.64

β) 1,3-ジメチル-1,3-シクロプロパンジカルボン酸 3.7g、3-クロロ-5-ニトロアニリン 4.0g、トリエチルアミン 0.1g および キシレン 30cc を水分離器を付した 50cc フラスコに仕込み 5 時間攪拌置夜させた。反応終了後、減圧下にキシレンを留去して得られ

エタノールより再結して N-(3-クロロ-5-ニトロフェニル)シトラコンイミド 10.8g を得た。mp 141.5~142.0°C

元素分析値 ($C_{11}H_7N_2O_4O_2$ として)

	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
計算値	49.54	3.45	10.51	13.29
実測値	49.74	3.75	10.49	13.43

上記製造法に従って合成し得られた結果を第 1 表に示す。ただし、化合物番号 1, 3, 4, 12 および 14 は α) の方法、化合物番号 2, 6, 5, 7, 11, 13, 17 および 18 は β) の方法、化合物番号 8, 9, 10, 13, 14 は γ) の方法で合成した。

テルモホルリン等、好ましくはトリエチルアミンを添加すれば少なくとも 110°C 以上では容易に反応が進む。さらに低温下で反応を行なわせる必要のある場合には、一般式 (1) で示される二塩基酸の無水物と一般式 (2) で示されるアニリン類とを適当な割合、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、ローヘキサン、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、クロルベンゼン、リグロイン、好ましくはトルエン中で反応させ、中間体である二塩基酸のモノアニリド誘導体を生成させ、これに適当な脱水剤たとえば無水酢酸、チオニルクロリド、アセチルクロリド、三塩化リン等好ましくは無水酢酸を作用させれば、110°C 以下でも容易に脱水環化が進み目的物を収率よく得ることができる。

以下合成の実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが本発明化合物の出発原料の種類、反応条件はこれらのみに限定されることなく、広い範囲で変更が可能であることはいうまでもない。

γ) 粗生成物をローヘキサン-ベンゼン混合溶媒より再結して N-(3-クロロ-5-ニトロフェニル)-1,3-ジメチル-1,3-シクロプロパンジカルボキシイミド 3.9g を得た。mp 149.0~150.0°C

元素分析値 ($C_{13}H_{11}N_2O_4O_2$ として)

	C(%)	H(%)	N(%)	Cl(%)
計算値	52.98	3.77	9.51	12.03
実測値	53.04	3.71	9.45	12.18

δ) 無水シトラコン酸 5.4g、3-クロロ-5-ニトロアニリン 5.4g およびトルエン 50cc を 100cc フラスコに仕込み、1 時間 50~60°C で攪拌した。得られたシトラコンモノアニリドの結晶をろ出し、よく乾かしたのち 100cc フラスコに無水酢酸 50cc、酢酸ナトリウム 0.5g と共に仕込み、1 時間 70~80°C で攪拌した。反応終了後、反応液を多量の水にあげ、析出した結晶をろ出し、減圧下にデシケーターで乾燥させた。後、

ジカルボン酸類	アニリン類	化学式	化学構造式	収率 (%)	物理定数 mp °C	元素分析値 (%)			
						C	H	N	Cl
		1		82	185.0~6.5	計 47.16 実 47.23	2.78 2.89	11.00 11.02	13.92 13.66
	.	2		84	119.0~120.0	計 49.17 実 49.21	3.38 3.42	10.43 10.40	13.19 13.14
	.	3		79	114.0~5.0	計 50.98 実 50.84	3.93 4.14	9.91 9.79	12.54 12.19
	.	4		83	141.0~143.5	計 50.98 実 50.81	3.93 3.86	9.91 9.75	12.54 12.32
	.	5		86	95.5~8.0	計 54.11 実 54.23	4.88 4.98	9.02 8.85	11.41 11.43
	.	6		74	151.0~3.5	計 49.54 実 49.58	2.65 2.71	10.51 10.50	13.29 13.34
	.	7		85	149.0~150.0	計 52.98 実 52.97	3.77 3.95	9.51 9.52	12.03 12.16

ジカルボン酸類	アニリン類	化学式	化学構造式	収率 (%)	物理定数 mp °C	元素分析値 (%)			
						C	H	N	Cl
		8		75	166.0~7.0	計 47.54 実 47.68	2.00 2.19	11.09 11.01	14.03 14.28
	.	9		81	141.5~2.0	計 49.54 実 49.76	2.65 2.75	10.51 10.49	13.29 13.43
	.	10		67	155.0~5.5	計 49.54 実 49.77	2.65 2.85	10.51 10.36	13.29 13.07
	.	11		88	131.0~2.0	計 52.10 実 52.02	3.44 3.60	8.68 8.58	10.98 10.98
	.	12		83	188.5~191.0	計 56.17 実 56.26	4.09 4.00	8.74 8.73	11.05 11.14
	.	13		71	164.0~6.5	計 52.43 実 52.43	2.83 2.87	8.74 8.95	11.05 10.93
	.	14		85	181.0~4.0	計 56.52 実 56.46	3.49 3.41	8.79 8.88	11.12 11.20

ジカルボン酸類	アニリン類	化合物番号	得られたイミド誘導体				元素分析値(%)			
			化学構造式	収率(%)	物理定数 mp °C		C	H	N	Cl
		15		86	180.5~3.0		計 40.16 実 40.12	2.36 2.52	9.37 9.38	Br 26.71 26.99
		16		82	123.0~5.0		計 44.05 実 43.86	3.40 3.45	8.56 8.73	Br 24.42 24.33
		17		77	186.0~9.0		計 46.03 実 46.16	3.28 3.29	8.26 8.35	Br 23.56 23.94
		18		79	178.5~181.5		計 45.79 実 45.83	3.03 3.11	7.63 7.68	Br 21.76 21.70

このようにして得られた本発明化合物を実際に使用する際には、他成分を加えず純粋な形で使用できるし、また殺菌剤として使いやすくするために担体と混合して使用することができ、通常の形態、たとえば粉剤、水和剤、乳剤、油剤、粒剤、錠剤、燻煙剤、エアゾール等のいずれとしても使用することができる。

さらに他の薬剤と混合して使用することができ、たとえば、カスガマイシン、0,0-ジエチル-8-ベンジルホスホロチオエート、0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)ホスホロチオエート、メチルアルソン酸鉄、ジネブ、マラソン、ジメトエート、ノ、2-ビス(3-メトキシカルボニル-2-チオフレイド)ベンゼン、OAT、MAO、DOPA等と混合して使用することができ、いずれも各単剤の防除効果を減ずることはない。したがって、2種以上の病害虫または雑草の同時防除が可能であり、農業以外の殺菌または防黴剤とも混合して使用することも可能である。

次に本殺菌剤の配合例をあげ、以上の実際を説明する。

配合例1 粉 剤

化合物(5)3部とクレータ7部とをよく粉砕混合すれば、主剤含有量3部の粉剤を得る。使用に際してはそのまま散布してもよく、粉衣処理しても良い。

配合例2 水和剤

化合物(7)50部、湿展剤(アルキルベンゼンスルホン^系硫酸^系)5部および珪藻土45部をよく粉砕混合すれば、主剤含有量50部の水和剤を得る。使用に際しては水で希釈して散布してもよく、浸漬処理しても良い。

配合例3 乳 剤

化合物(5)50部、ジメチルスルホキシド20部、キシレン20部および乳化剤(ポリオキシエチレンフェニルフェノールエーテル系)10部を混合すれば、主剤含有量50部の乳剤を得る。使用に際してはそのまま噴霧してもよく、水で希釈して散布しても良い。

配合例 4 粒 剤

化合物(4) 5部、クレ- 93.5部および結合剤 (ポリビニルアルコール系) 1.5部をよく粉碎混合し、水で練り合せたのち造粒乾燥すれば、主剤含有量5%の粒剤を得る。使用に際してはそのまま散布する。

配合例 5 複合粉剤

化合物(1) 1.5部、0,0-ジメチル-0-(3-メチル-4-ニトロフェニル)ホスホロチオエート 2.5部およびクレ- 9.6部をよく粉碎混合すれば主剤含有量4%の粉剤を得る。使用に際してはそのまま散布してよい。

本発明化合物は前述のように、本発明者らによる特公昭47-13633号公報記載のM-(3,5-ジクロロフェニル)コハク酸イミドと比較して植物病原菌に対する効果は勝るとも劣らず、かつ作物に対する害作用が著しく軽微で実用上すぐれた防除薬剤であることを以下の実施例で説明する。

実施例 2 稲モンガレ病防除効果-1

第 2 表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	発 病 度 (%)
本発明化合物 1	1000	0
" 2	"	0
" 3	"	0
" 4	"	0
" 5	"	0
" 6	"	0
" 7	"	0
" 8	"	0
" 9	"	0
" 10	"	0
" 11	"	0
" 12	"	0
" 13	"	0
" 14	"	0
" 15	"	0
" 16	"	0
" 17	"	0
" 18	"	0
対照例 M-(3,5-ジクロロ フェニル) コハク酸イミド 50%水和剤	"	0
無 処 理	-	100.0

9cm植木鉢に栽培した稲(品種:近畿33号)が草丈60cm程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈して1ポット当たり10mlずつ散布した。4時間後、寒天培地培養の本病菌(*Pellicularia sasakii*)の菌糸片(直径5mm)を稲の葉鞘に接種して28°Cの恒温器に静置した。

さらに4日後、発病した病斑長を測定して、発病度を求めたところ第2表のような結果を得た。

調査基準および発病度の計算法

発病を全く認めないもの 指数 0
10m/m以下の病斑を認めるもの 指数 1
10~30m/mの " 指数 2
30m/m以上の " 指数 4

$$\text{発病度(%)} = \frac{0 \times D_1 + 1 \times D_2 + 2 \times D_3 + 4 \times D_4}{4 \times N (\text{調査総基数})} \times 100$$

$$(N = D_1 + D_2 + D_3 + D_4)$$

実施例 3 稲モンガレ病防除効果-2

9cm植木鉢に栽培した稲(品種:近畿33号)が草丈60cm程度に生育した時、乳剤形態の本発明化合物を水で希釈して1ポット当たり15mlずつ散布した。散布7日後、寒天培地培養の本病菌(*Pellicularia sasakii*)の菌糸片(直径5mm)を稲の葉鞘に接種して28°Cの恒温器に静置した。

さらに4日後、発病した病斑長を測定して発病度を求めた。結果は第3表に示した。なお、調査基準および発病度の計算法は実施例2と同じである。

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	発病度 (%)
本発明化合物 /	1000	0
" 4	"	0
" 5	"	0
" 49	"	0
" 11	"	0
" 15	"	0
対照例 M-(3,5-ジクロロ フェニル) コハク酸イミド 50%水和剤	"	5.0
対照例 ※ ネオアゾジン 6.5%液剤	(1000増倍率)	35.8
無処理	—	100.0

※ 市販殺菌剤

実施例4 インゲン菌核病防除効果

9cm植木鉢に第1本葉期になるまで栽培したインゲン(品種:大正金時)に水和剤形態の供試薬剤を1鉢/0.5mlずつ散布した。散布1日後、寒天培地の本病菌(*Sclerotinia sclerotiorum*)

特開 昭51-88631(B)

の菌糸片を初生葉に張りつけ接種して、20℃多湿恒温器に入れた。3日後に発病した病斑長より発病度を求めたところ第4表の結果を得た。

第 4 表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	発病度 (%)
本発明化合物 2	1000	0
	500	0
	250	0
	125	0
" 16	1000	0
	500	0
	250	0
	125	0
対照例 M-(3,5-ジクロロ フェニル) コハク酸イミド 50%水和剤	1000	0
	500	0
	250	2.5
	125	10.0
無処理	—	100.0

実施例5 作物に対する薬害試験

供試作物および品質

キュウリ(久留米落合日型)、トマト(世界一)
インゲン(大正金時)、ダイズ(奥原早生枝豆)
ナス(千両ナス)、タバコ(ブライトイエロー)

耕種概要

播 種 キュウリ、インゲン、ダイズ

移 植 トマト、ナス、タバコ

試験方法

播種および移植した鉢植えの植物が供試できるまで生育した時、水和剤形態の供試薬剤を1鉢50mlずつ散布した。散布後、ビニールハウスで栽培を続けて20日後に薬害の有無および程度を観察した。

薬害程度の基準

程度	基準
—	異状なし
±	原因不明の軽い異状がわずかにある。
+	葉の1/4以下に薬害による異状がある。
++	" 1/4~1/2に "
+++	" 1/2以上に "
++++	株全体に "

第 5 表

供試薬剤	有効成分量 (ppm)	薬 害 の 程 度				
		キ ュ ウ リ	ト マ ト	イ ン ゲ ン	ダ イ ズ	ナ ス タ バ コ
本発明化合物 /	2000	±	—	—	±	—
	1000	—	—	—	—	±
	500	—	—	—	—	—
	250	—	—	—	—	—
" 3	2000	—	—	—	—	—
	1000	—	—	—	—	—
	500	—	—	—	—	—
	250	—	—	—	—	—
" 4	2000	±	—	—	±	—
	1000	—	—	—	—	—
	500	—	—	—	—	—
	250	—	—	—	—	—
" 5	2000	—	±	—	—	±
	1000	—	—	—	—	—
	500	—	—	—	—	—
	250	—	—	—	—	—
" 7	2000	—	±	—	—	±
	1000	—	—	—	±	—
	500	—	—	—	—	—
	250	—	—	—	—	—

供試薬剤	有効成分量 (ppm)	薬害の程度					
		キ ム ワ リ	ト マ ト	イ ン ゲ ン	ダ イ ズ	ナ ス	タ バ コ
本発明化合物 10	2000	±	—	—	—	—	—
	1000	—	—	—	—	—	—
	500	—	—	—	—	—	—
	250	—	—	—	—	—	—
	2000	—	—	±	±	—	—
	1000	—	—	—	—	—	±
	500	—	—	—	—	—	±
	250	—	—	—	—	—	—
対照例 M-(3,5-ジクロロフェニル)コハク酸イミド 50%水和物	2000	卅	卅	卅	卅	卅	卅
	1000	卅	卅	卅	卅	卅	卅
	500	卅	±	卅	卅	卅	卅
	250	±	—	+	+	+	卅
無処理	—	—	—	—	—	—	—

6. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通 28 頁
 (2) 委 任 状 1 通
 (3) 出願審査請求書 1 通

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 ^{カサノメフ}兵庫県宝塚市荒布 2丁目 / 4番 7号

氏 名 ^{カサノメフ} 亀 田 信 行

住 所 ^{カサノメフ}兵庫県川西市大和西 ^{2丁B}26の1

氏 名 ^{カサノメフ} 亀 田 秀 夫

住 所 ^{カサノメフ}兵庫県宝塚市梅野町 3番 / 0号

氏 名 ^{カサノメフ} 亀 田 信 行